

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-98803

(P2002-98803A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-------------------|
| G 0 2 B 1/11 | | B 3 2 B 7/02 | 1 0 4 2 H 0 4 2 |
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 4 | 27/00 | N 2 H 0 9 1 |
| 27/00 | | G 0 2 B 5/02 | B 2 K 0 0 9 |
| G 0 2 B 5/02 | | G 0 9 F 9/00 | 3 0 2 4 F 1 0 0 |
| G 0 9 F 9/00 | 3 0 2 | | 3 0 9 A 5 G 3 0 7 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-289463 (P2000-289463)

(22) 出願日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西浦 陽介

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

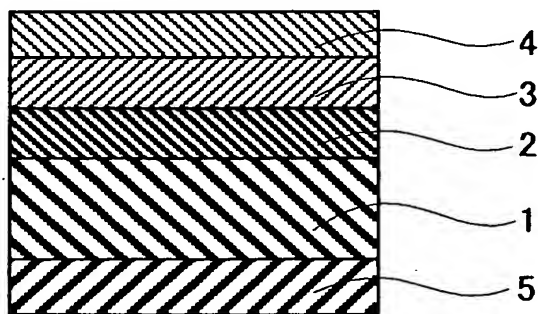
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電・反射防止フィルム及びそれを用いた表示装置

(57) 【要約】

【課題】 陰極線管やプラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、及びフィールドエミッションディスプレイ等の表示装置のフェースパネル面に貼合して、優れた帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、防汚性、機械強度を発現させるための透明導電・反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 透明基材 (1) 上の片面に、ハードコート層 (2) と、少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層 (3) と、該透明導電層の外層に形成された透明被膜層 (4) とを有し、他面に弾性回復性の粘着剤層を有する透明導電・反射防止フィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上の一方の側に、ハードコート層と、少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の上層に形成された透明被膜層とを含み、他方の側に弾性回復性の粘着剤層を含む構成からなる透明導電・反射防止フィルム。

【請求項2】 前記弾性回復性粘着剤層が弾性係数 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ 以下、厚み $10 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下の粘着剤層であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電・反射防止フィルム。

【請求項3】 前記透明基材が表面弾性率 5 GPa 以上 15 GPa 以下のポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の透明導電・反射防止フィルム。

【請求項4】 前記透明基材及び/又はハードコート層がモース硬度6以上で粒径 1 nm 以上 400 nm 以下の無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム。

【請求項5】 前記少なくとも1種以上の金属からなる粒子が粒径 1 nm 以上 100 nm 以下の銀あるいは銀を主体とする合金であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム。

【請求項6】 前記透明被膜層にフッ素系有機化合物を含み、水の接触角が 90° 以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム。

【請求項7】 弾性回復性粘着剤層がアクリル系粘着剤層からなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルムを、フェースパネル面に貼付した表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた帯電防止効果、電磁波遮蔽効果、反射防止効果、防汚性及び機械特性に優れた透明導電・反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】TVやコンピュータ用モニタとして用いられている陰極線管、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、及びフィールドエミッションディスプレイ等の表示装置では、フェースパネル面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、外光を反射してコントラストが低下する、電磁波を放射して周囲に悪影響を及ぼすなどの問題点を有している。またフェースパネル面は手や筆記用具が触れたり、汚れを拭き取ることにより、擦り傷が発生しやすい問題がある。これらの問題に対して個々に対処した方法は種々試みられてきた。例えば、帯電防止、反射防止および電磁波遮蔽を目的と

して、銀等の金属あるいはITO等の金属酸化物を蒸着・スパッタ等でフェースパネル面に直接形成させる方法が提案されているが、膜形成には真空処理や高温処理が必要であり、製造費が高価になったり、生産性に問題があった。また、ゾルゲル法による塗布方式の導電性薄膜の形成法も提案されているが(羽生等, National Technical Report 40, No. 1, (1994)90)、高温処理が必要であり、透明基材であるプラスチックフィルム上やハードコート上への積層は基材の変質が起こることにより、基材として使用できる素材が限定されてしまう問題があった。

【0003】導電性酸化物微粒子を分散させた透明導電性塗料も提案されているが(特開平6-344489号、特開平7-268251号)、得られた透明導電層の導電性が低い問題があった。さらに、導電性を上げるため、金属粒子からなる透明導電膜が提案されるようになってきた(特開平9-55175号)。透明導電膜上にテトラエトキシシラン等の反射防止塗料を塗布することにより透明導電・反射防止膜を形成する方法が提案されている(特開平10-142401号)。透明基材の上に金属粒子を塗布しただけでは機械強度が弱いという問題や、テトラエトキシシラン等の反射防止塗料は長時間の高温熱処理が必要であり、ゾルゲル法による反射防止層の積層は透明基材の使用が限られてしまう問題が生じてしまい、上記透明導電・反射防止膜の形成方法ではガラスフェースパネルに直接塗布することしか出来ないという問題があった。

【0004】そこで、設備投資が大きく、高温処理が必要なフェースパネル前面に直接塗膜を形成させる方法に対し、フィルム基材に薄膜を形成したものを張り付ける方法が提案されている(瀧等, National Technical Report, 42, No. 3 (1996)264-268)。近年陰極線管のフラット化が進み、フェースパネル前面に透明導電・反射防止フィルムを貼りやすくなったことからこの方法が注目されているが、ガラスのフェースパネル面に直接透明導電・反射防止層を設ける前記の方法に比べて表面が傷つきやすい問題がある。この場合、鉛筆やシャープペンに対する表面の耐傷性を付与する目的で、熱硬化型樹脂あるいは紫外線硬化型樹脂等からなるハードコートをフィルム基板上に形成することが広く行われているが、鉛筆硬度で3H、シャープペン強度で 100 g 程度が一般的であり、手や筆記用具が触れたり、汚れを拭き取ることにより、擦り傷が発生しやすい問題が解消できない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、防汚性、機械特性に加えて生産性にも優れた透明導電・反射防止フィルム及びそれをフェースパネル面に貼り付けた表示装置を提供するこ

とを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、(1)透明基材上の一方の側に、ハードコート層と、少なくとも1種以上の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の上層に形成された透明被膜層とを含み、他方の側に弾性回復性の粘着剤層を含む構成からなる透明導電・反射防止フィルム、(2)前記弾性回復性粘着剤層が弾性係数 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ 以下、厚み $10 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下の粘着剤層であることを特徴とする(1)項に記載の透明導電・反射防止フィルム、(3)前記透明基材が表面弾性率 5 GPa 以上 15 GPa 以下のポリエステルフィルムであることを特徴とする(1)又は(2)項に記載の透明導電・反射防止フィルム、(4)前記透明基材及び/又はハードコート層がモース硬度6以上で粒径 1 nm 以上 400 nm 以下の無機微粒子を含むことを特徴とする(1)～(3)項のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム、(5)前記少なくとも1種以上の金属からなる粒子が粒径 1 nm 以上 100 nm 以下の銀あるいは銀を主体とする合金であることを特徴とする

(1)～(4)項のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム、(6)前記透明被膜層にフッ素系有機化合物を含み、水の接触角が 90° 以上であることを特徴とする(1)～(5)項のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム、(7)弾性回復性粘着剤層がアクリル系粘着剤層からなることを特徴とする(1)～(6)項のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルム、及び(8)(1)～(7)項のいずれか1項に記載の透明導電・反射防止フィルムを、フェースパネル面に貼合した表示装置によって解決された。本発明の透明導電・反射防止フィルムを、陰極線管、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、及びフィールドエミッションディスプレイ等のフェースパネル面に貼合する事により、PVD法やCVD法を用いる従来の導電性被膜の形成技術やスピコートにより直接導電性皮膜等を塗布する方法に比べ、設備も工程も格段に簡易化することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を好ましい実施の態様に基づき詳しく説明する。図1に、本発明の好ましい一実施形態である低反射導電性積層フィルムを示す。基材ベースである透明基材1の一方の側にハードコート層2、金属粒子を有してなる透明導電層3と、その外層の防汚性を有する反射防止層4が、また他方の側に弾性回復性の粘着剤層5が形成されている。

【0008】ハードコート層2を設けたことによりフィルムの傷付を防止し、金属粒子からなる透明導電層3が積層されているので導電性であり、帯電が防止されると共に、陰極線管等から放射される電磁波を効果的に遮断

することができ、さらに反射防止層4により外部からの反射光を低下させることが出来、同時に防汚性により、フィルムの汚れを防止することが出来る。また弾性回復性の粘着剤層5を介して表示装置のフェースパネル面に貼合することにより、フィルムの傷つきをさらに防止するとともにたとえ傷が発生したとしてもフィルムの変形を回復する、いわゆる自己修復性を付与することができる。また精密なクッション性を有し、異物の衝突によるフェースパネルの飛散を防止することができる。

【0009】本発明に用いられる透明基材は、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、あるいはポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂等のフィルムが好ましい。表面弾性率が 5 GPa 以上 15 GPa 以下であることが好ましく、 6 GPa 以上 10 GPa 以下がより好ましい。これらのフィルムの厚みは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、薄すぎると膜強度が弱く、飛散防止効果が不足し、厚すぎるとスティフネスが大きく貼り付けが困難になり、 $80 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましい。本発明の透明基材中には極めて小さな微粒子を高濃度で均一に分散することが出来、樹脂中に 1 nm 以上 400 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以上 200 nm 以下、さらに好ましくは 10 nm 以上 100 nm 以下の微粒子を10質量%以上60質量%以下、より好ましくは15質量%以上50質量%以下、より好ましくは20質量%以上45質量%以下添加する。 1 nm 以下では分散が難しく凝集粒子が出来、 400 nm 以上ではヘイズが大きくなり、どちらも透明性を落としてしまう。

【0010】好ましい微粒子として、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、カオリンのような無機微粒子、架橋ポリスチレンのような有機微粒子が挙げられる。より好ましくはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、雲母、タルク、炭酸カルシウムである。形状は、不定形、板状、球状、針状のいずれでもよく、また、2種類以上の微粒子を混合使用してもよい。これらの微粒子は、基材樹脂の重合前、例えばポリエステル重合前にモノマーと一緒に添加してもよく、ポリエステル重合後に添加しても良いが、前者は重合中に粘度上昇が発生し重合を制御しにくいことがあるため、後者の方が均一に分散し易く、より好ましい。これらの微粒子は、ポリエステルとの濡れ性を改良するため、表面修飾されていることが好ましい。表面修飾剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、シリケート、チタネート、アルミネート等のカップリング剤が挙げられる。

【0011】微粒子の分散に先立ち、例えばポリエステルのオリゴマーを熔融した中にこれらの微粒子を添加し、予め微粒子の表面をポリエステルで被覆することが

好ましい。オリゴマーの好ましい固有粘度は0.5以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1以上2以下である。オリゴマー(O)と微粒子

(P)の好ましい質量比(P/O)は1以上100以下、より好ましくは3以上50以下、より好ましくは5以上20以下である。このような微粒子を含む透明基材樹脂は単層でフィルムを形成しても良いが、積層フィルムで用いることがより好ましい。これにより表裏の表面弾性率の差を0.5GPa以上10GPa以下、より好ましくは0.8GPa以上7GPa、さらに好ましくは1.0GPa以上5GPa以下にするのが好ましい。両面とも表面硬度が高いと、搬送ロールとの保持力が低下し製膜中にスリップによる擦り傷を発生し易いためである。このような積層フィルムは、例えば微粒子を含むポリエステル層(B層)を、B層より微粒子含量の少ないポリエステル層(A層)の片面に積層(B/A)してもよく、B層より微粒子含量の少ないポリエステル層(B'層)をB層の反対側のA層に積層(B/A/B')しても良い。

【0012】本発明の透明基材層の全層厚みは50 μ m以上300 μ m以下が好ましく、より好ましくは80 μ m以上260 μ m以下であり、さらに好ましくは100 μ m以上250 μ m以下である。B層、B'層の厚みは10 μ m以上100 μ m以下が好ましく、より好ましくは15 μ m以上80 μ m以下、さらに好ましくは20 μ m以上50 μ m以下である。微粒子の粒径(D)とB層、B'層の厚み(Tb)の比(D/Tb)は 1×10^{-2} 未満 1×10^{-5} 以上が好ましく、より好ましくは 5×10^{-2} 以下 1×10^{-4} 以上、さらに好ましくは 1×10^{-3} 以下 1×10^{-4} 以上である。このようにして調製した透明基材に表面処理を施すことも好ましい。表面処理は薬品処理、機械的処理、コロナ処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理などが挙げられ、これらの中でもコロナ処理、紫外線処理、グロー処理、火焰処理が特に効果である。これらについては「発明協会公開技法 公技番号94-6023号」に記載の方法に従って実施することができる。

【0013】本発明に用いられるハードコートは熱硬化樹脂、放射線硬化型樹脂等の公知の硬化性プラスチックを用いることが出来る。硬化性プラスチックの例としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の放射線特に紫外線硬化性化合物が挙げられる。これらの化合物中には必要に応じて常法により重合開始剤を添加することが出来る。また、ハードコート層中には硬度をアップさせるため、充填剤として、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の金属酸化物の微粒子やコロイダル粒子を添加することが出来る。これらの粒子の硬さは硬い方が好ましく、モース硬度6以上のものがよ

り好ましい。これらの微粒子の粒子サイズは1~100nmが好ましい。粒子サイズが大きすぎるとヘイズが出やすくなり、1nm以下では分散が難しく充填剤の効果が得難くなる。微粒子の添加量は硬化性プラスチックの50wt%以下が好ましい。50wt%以上では膜が脆く、少なすぎると添加した効果が得られない。これらの金属酸化微粒子は分散及び樹脂との相互作用を大きくするため、表面修飾処理を行うことが好ましい。表面修飾の例としては、アクリル基含有のシランカップリング剤等を挙げることが出来る。ハードコートの層厚は2~30 μ mが好ましく、8~15 μ mが特に好ましい。さらに必要に応じて、常法によりアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤を添加したり、コロナ処理、グロー処理等の表面処理を行い、表面の親水性、密着性を向上させることが出来る。

【0014】本発明に用いられる透明導電層は、基本的には1種以上の金属からなる粒子を含有する層からなる。1種以上の金属としては、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ等の金属あるいはこれらの合金が挙げられる。特に銀が好ましく、さらに耐候性の観点からパラジウムと銀の合金が好ましい。パラジウムの含有量としては5~30wt%が好ましく、パラジウムが少ないと耐候性が悪く、パラジウムが多くなると導電性が低下する。金属粒子の作製方法としては、低真空蒸発法による微粒子の作製方法や金属塩の水溶液を鉄(II)、ヒドラジン、ボロンハイドライド、ヒドロキシエチルアミン等のアミン等の還元剤で還元する金属コロイド作製方法が挙げられる。

【0015】これら金属粒子の平均粒径は1~100nmが好ましく、平均粒径が大きすぎると、金属粒子による光の吸収が大きくなり、このために粒子層の光透過率が低下すると同時にヘイズが大きくなる。また、これら金属粒子の平均粒径が小さすぎると粒子の分散が困難になること、粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができない。透明導電層は実質的に金属粒子のみからなることが好ましく、バインダー等の非導電性のものを含有しないことが導電性の観点から好ましい。金属の粒子層は水または溶剤に分散した塗料をハードコート上に塗布して作製する。溶剤としてはエチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコールが好ましい。金属の塗布量としては、50~150mg/m²が好ましく、塗布量が少ないと導電性が取れず、塗布量が多いと透過性が劣る。

【0016】透明導電層の表面抵抗率は、スウェーデン中央労働者協議会が制定したTCOガイドラインをクリアするため1000 Ω /□以下が好ましく、透過率は50%以上が好ましい。透明導電層の導電性や透過性の向上のため、熱処理や水処理することが出来る。熱処理

は、プラスチックフィルムの耐熱性によるが、150℃以下が好ましい。60℃から130℃が特に好ましい。130℃以上ではプラスチックフィルムの熱による変形が起こりやすく、60℃以下では熱処理の効果が出難く、長時間の処理時間が必要になる。熱処理の方法は、ウェット状態で加熱ゾーンを通しながら処理することが均一な処理が出来て好ましい。加熱ゾーンの長さや搬送速度で滞在時間を調節することが出来る。またロール状のフィルムを高温槽中で加熱することも可能であるが、熱伝導のバラツキを考慮した時間設定が必要になる。また、熱処理に先立ち、透明導電層を水洗等の水処理をする事で熱処理をさらに効率良くすることが出来る。水洗等の水処理は、通常の塗布方式による水だけの塗布、具体的にはディップコート塗布、ワイヤーバーによる水の塗布等があり、他にはスプレーやシャワーで水を透明導電層に掛ける方法がある。透明導電層に水をかけた後、過剰の水は必要に応じて、ワイヤーバー、ロッドバーで掻き取ったり、エアナイフで掻き取ることが出来る。これらの水処理により、熱処理後の透明導電層の表面抵抗をさらに低下させることが出来、加えて透過率の増加、透過スペクトルの平坦化、反射防止層を積層した後の反射率の低下に対する効果が顕著になる。

【0017】本発明の反射防止層は、屈折率が1.5～1.7であることが好ましく、1.5～1.6であることが特に好ましい。屈折率が大きすぎると反射防止の効果が小さくなり、屈折率が小さすぎると反射率は低いものの機械強度が劣るため耐傷性が悪い。屈折率が1.5～1.6の物質としては例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、放射線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、ケイ素などの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコンモノマー、シリコンオリゴマーなどの有機・無機系化合物、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア或いはこれらの混合物等のゾル・ゲル反応による透明酸化化物被膜が挙げられる。

【0018】特に好ましくは、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の放射線硬化性樹脂あるいはこれらに微粒子のシリカやアルミナ等を添加したものや、エチルシリケートあるいはメチルシリケート等金属アルコラート化合物のゾルゲル反応により生成させた酸化ケイ素等の金属酸化物が表面硬度も上げることで好ましい。反射防止層厚は50～100nmが好ましく、反射率低下に効果がある厚みに設定することが好ましい。好ましくは屈折率と透明反射防止膜の厚み(nm)との積が100～200の範囲に入ることが好ましい。

【0019】反射防止層表面の防汚性を向上させるために、フッ素および/またはケイ素を含有する化合物を含有させることが出来る。これらの化合物としては、公知のフッ素化合物やケイ素化合物、あるいはフッ素とケイ

素含有部を有するブロックを有する化合物が挙げられ、さらに樹脂あるいは金属酸化物等と相溶性の良いセグメントとフッ素あるいはケイ素を含有するセグメントとを有する化合物が好ましく、透明導電層の屈折率の異なる透明反射防止層へ添加する事で、表面にフッ素あるいはケイ素を偏在させることが出来る。

【0020】これらの具体的な化合物としては、フッ素あるいはケイ素を含有するモノマーと他の親水性あるいは親油性のモノマーとのブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体が挙げられる。フッ素含有モノマーとしてはヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、パーフルオロアルキルスルホンアミドエチルアクリレート、パーフルオロアルキルアミドエチルアクリレート等に代表されるパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。ケイ素含有モノマーとしてはポリジメチルシロキサンと(メタ)アクリル酸等の反応によるシロキサン基を有するモノマーが挙げられる。親水性あるいは親油性のモノマーとしては、メチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、末端に水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸のエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。市販の化合物としては、パーフルオロアルキル鎖のマイクロドメイン構造を有するアクリル系オリゴマーのデフェンサMCF-300、312、323等、パーフルオロアルキル基・親油性基含有オリゴマーのメガファックF-170、F-173、F-175等、パーフルオロアルキル基・親水性基含有オリゴマーのメガファックF-171等(商品名 大日本インキ化学(株)製)や、表面移行性に優れたセグメントと樹脂に相溶するセグメントよりなるビニルモノマーのブロックポリマーであるフッ化アルキル系のモディパーF-200、220、600、820等、シリコン系のモディパーFS-700、710等(商品名 日本油脂(株)製)が挙げられる。反射防止層へのこれらの化合物の添加は、表面への偏在により、例えば接触角が90°以上になる量であるのが良く、具体的な添加量は、反射防止層の1～50wt%、更に好ましくは5～30wt%が好ましい。量が少ないと表面の防汚性が劣り、50wt%以上では膜強度が低下し、耐傷性が劣る。

【0021】本発明の積層フィルムの作製は、基材フィルム上に各層の塗料をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、ワイヤーバー法等の公知の薄膜塗布方法で各層を形成、乾燥して作製することが出来る。ワイヤーバーによる方法が好ましい。本発明に用いられる弾性回復性の粘着剤層は、弾性係数が $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ が好ましく、厚さは10～300μmが好ましい。粘着剤としては、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系な

どがあり、耐候性の点から特にアクリル系が好ましい。主モノマーとしてアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル等のアクリル酸エステルを一種または二種以上を用いる。また必要によりアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーや、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有モノマー、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマーおよびその他の共重合モノマーを加える。重合して得られるアクリル系ポリマーに架橋剤を添加することにより基材と粘着面との密着性を向上させることができる。また熱架橋、光架橋タイプどちらも用いられる。

【0022】本発明に用いられる弾性回復性の粘着剤層とは、弾性回復性フィルムの表面に粘着剤を塗布したものの、粘着剤自体が弾性回復性を有するものなどその形態は限定されるものではない。本発明に用いられる弾性回復性粘着剤層にはまた、顔料や染料を添加し、透過率及びその波長依存性を調整することもできる。その場合、積層フィルム全体の380nm乃至700nmの範囲における透過率の最大値と最小値との差が20%以下になるよう調整することが好ましい。

【0023】上記特性の粘着剤をロール・ツー・ロールで前記透明導電・反射防止フィルムに塗設し、適当な画面サイズに打ち抜いた後、弾性回復性粘着剤層を表示装置の前面に貼合する。鉛筆やシャープペン等の筆記用具で表面を引っ掻いた際発生する傷を観察した結果、支持体の塑性変形にまで及んでおり、耐傷性は粘着剤の種類や厚さに大きく依存することを突き止めた。前記の弾性回復性で粘着剤が変形することにより、フィルムへの応*

表1 微粒子の分散

| ポリエステルフィルム | ベレット | 微粒子 | | オリゴマー 固有粘度 | 微粒子含量 質量% |
|------------|-------|--------------------|-------|---------------|--------------|
| | | 種類 | サイズnm | | |
| ① | ベレット1 | アルミナ ¹⁾ | 40 | 1 | 40 |
| ② | ベレット2 | チタニア ²⁾ | 50 | 0.8 | 30 |
| ③ | ベレット3 | なし | — | — | — |

注 1) モース硬度0 2) モース硬度6

【0027】（ポリエステルフィルムの製膜）上記方法で調製したポリエステルベレットを160℃減圧化で3時間乾燥した。各ベレットを押出し機で310℃で熔融、5μmのメッシュフィルターで濾過した後、Tダイ（マルチマニホールドダイ）から50℃の静電印加したキャストイングドラム上に押し出した後、MD延伸（倍率3.5倍、105℃）、TD延伸（4.0倍、110℃）、熱固定（245℃）、熱緩和（3%）を行った。※

メチルイソブチルケトン

M5300（商品名 東亜合成製メタクリレート）

AKP-G015（商品名 住友化学工業製15nmアルミナ）

1mmφのジルコニアビーズ1400gを加えた上記混合液をサンドミル（1/4G）にて1600rpm、10時間微細分散した。

*力集中が分散され、フィルムの塑性変形や脆性破壊がおこりにくくなる。そして粘着剤そのものの変形は後で弾性回復することで、傷は回復する。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。ただし下記例中の組成を示す部は質量部を示す。

①透明基板の作成：

（ポリエステル重合）テレフタル酸ジメチルエステル80部、エチレングリコール58部、酢酸マンガン4水和物0.029部、三酸化アンチモン0.028部を加え、攪拌しながら200℃に加熱した。副生するメタノールを除去しつつ235℃まで昇温した。メタノールの副生が終了後トリメチルリン酸0.03部を添加し、285℃に昇温しながら0.3 Torrに減圧し固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート（PET）を重合した。

【0025】（微粒子の混練）上記方法で重合時間を短くすることで、表1に記載の固有粘度のPETのオリゴマーを調製する。これを表1に記載のように微粒子に添加する。これをバンバリーミキサーを用い230℃で5分間混練した。これに上記の固有粘度0.62のPET、固有粘度0.58のPENを150℃で30分乾燥した後、1軸混練押出し機を用い、280℃から320℃に昇温しながら5分間混練した。これをヌードル状に押出した後、水冷、裁断しベレット1～3を作成した。

【0026】

【表1】

※なお、全水準製膜幅は1.8mであり、これを両端トリミングし1.5mとした後、両端に高さ30μm、幅10mmのナール加工をした後、3000mずつ直径30cmの巻芯に巻き取り、175μmのポリエステルフィルム①～③を作成した。

【0028】②ハードコート層塗布液の調製：

（アルミナ微粒子分散液の調製）セラミックコートのベッセルに以下の試薬を秤量した。

337g

31g

92g

【0029】（ハードコート層用塗布液の調製）表面処理したアルミナ微粒子の43質量%メチルイソブチルケトン分散液53.9gに、ジペンタエリスリトールペンタ

アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（商品名 DPHA、日本化薬（株）製）200gを加えて溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（商品名 イルガキュア184、チバガイギー社製）7.5gを加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0030】③銀コロイド塗布液の調製：

（銀コロイド分散液の調製）30%硫酸鉄（II） $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、40%のクエン酸を調製、混合し、これに10%の硝酸銀溶液を5℃に保持しながら混合し、遠心分離により水洗し、3質量%になるように純水を加え、銀コロイド分散液を調製した。得られた銀コロイド粒子の粒径はTEM観察の結果、粒径は約7～12nmであった。

【0031】（銀コロイド塗布液の調製）ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物（商品名 PETA、日本化薬（株）製）2gと光重合開始剤（商品名 イルガキュア907、チバガイギー社製）80mgおよび光増感剤（商品名 カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）30mgをメチルイソブチルケトン38g、2-ブタノール38g、メタノール19gの混合液に加えて溶解した。これに前述の銀コロイド分散液を加え、銀に対する体積比を5%となるように調製した。これを超音波分散し孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して塗布液を調製した。

【0032】④反射防止層用塗布液の調製

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（商品名 DPHA、日本化薬（株）製）2gと光重合開始剤（商品名 イルガキュア907、チバガイギー社製）80mg、光増感剤（商品名 カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）30mg及びデフェンサMCF-323（商品名 大日本インキ（株）製）200mgをメチルイソブチルケトン50g、2-ブチルアルコール50gの混合液に加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して透明導電・低反射層用塗布液を調製した。

【0033】⑤粘着剤転写シートの調製

*40 【表2】

表2

| | 基材 | 表面弾性率 GPa | 貼合 | 表面抵抗 Ω/\square | 鉛筆 硬度 | シャーペン 強度 | スチールボール 強度 |
|------|-------|--------------|---------|--------------------------|----------|-------------|---------------|
| 実施例1 | フィルム① | 8.0 | 粘着シートA | 400 | 6H | ○ | ○ |
| 実施例2 | フィルム② | 7.5 | 粘着シートA | 400 | 5H | ○ | ○ |
| 実施例3 | フィルム② | 7.5 | 粘着シートB | 400 | 4H | ○ | ○ |
| 比較例1 | フィルム③ | 4.3 | 粘着シートB | 400 | 3H | △ | ○ |
| 比較例2 | フィルム③ | 4.3 | アロンアルファ | 400 | 3H | × | ○ |

*主モノマーとしてアクリル酸ブチル90gとアクリル酸10g、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤（コロネート1、日本ポリウレタン（株）製）700mgを混合し、粘着剤組成物を調製した。次に片面をシリコンで剥離処理された8μmの離型PETシートの剥離処理面にコンマコーターを用いて粘着剤組成物を層厚30μmになるように塗設し、弾性回復性粘着剤転写シート

（A）を調製した。また、粘着剤組成物を層厚10μmになるように塗設した以外は上記と同様にして、粘着剤転写シート（B）を調製した。弾性回復性粘着剤転写シート（A）及び（B）の弾性係数は、それぞれ、 $1 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

【0034】[実施例1～3]表1のポリエステルフィルム①～③をグロー放電処理を施した後、ワイヤーバーを用いてハードコート塗布液を層厚12μmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射しハードコート層を塗設した。コロナ処理を施した後、上記銀コロイド塗布液をワイヤーバーで塗布量が70mg/m²になるように塗布し、120℃5分乾燥した後、反射防止層塗布液を膜厚85nmになるように、塗布、乾燥した後、紫外線照射して、透明導電・反射防止フィルムを作製した。次に、粘着剤転写シート（A）を用いてガラス板に貼り合わせた。こうして図1に示すと同様の構造の試料を作成した。このものの透明被覆層の水の接触角は70°であった。この実施例1～3において屈折率は、透明導電層が $n=0.17$ 、反射防止層が $n=1.51$ である。

【0035】[比較例1]

（請求項3の発明の比較例）表1のポリエステルフィルム③を用いて粘着剤転写シート（B）を貼り合わせた以外は実施例と同様にし透明導電・反射防止フィルムをガラス板に貼り合わせた。

【比較例2】

（請求項1の発明の比較例）表1のポリエステルフィルム③を用いて粘着剤転写シートを用いず、接着剤（アロンアルファ、東亜合成（株）製）を用いてガラス板に貼り合わせた。ガラス板に貼り合わせた透明導電反射防止フィルムの特性を測定した結果を表2に示す。

【0036】

【0037】各測定は以下に示す方法で行った。

(反射防止膜の評価)

(1) 表面弾性率

微小表面硬度計（（株）フィッシャー・インスツルメンツ社製：フィッシャースコープH100VP-HCU）を用い、試料表面にピッカース圧子を接触させた後、10秒間に加重を1mNにまで増加させ、この状態で5秒保持する。この時のピッカース圧子の侵入深さを $Dv0$ とする。この後、加重を0mNとした時にピッカース圧子を押し戻す力（ Fv ）と侵入深さ（ Dv ）を測定し、その傾きを表面弾性率とする。即ち Dv を横軸にとり、縦軸に Fv をとったとき、 Dv が $Dv0$ から $0.9 \times Dv0$ の間の傾きの絶対値。

(2) 表面抵抗率

4端子法表面抵抗率計（商品名、三菱化学（株）製「ロレスタFP」）による測定値。

(3) 鉛筆硬度

フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、1kgの加重にて傷が全く認められない鉛筆の硬度の値を測定した。

(4) スチールウール試験

フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、#0000のスチールウールを接地面積1cm²、加重200gにて50往復した後の傷で判定した。（○は傷がなし、△は弱い傷が発生、×は傷が明らかに認められるもの）

(5) シャープペン引掻き試験

フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、HEIDON表面性試験機N-14においてシャープペン先端で250gの加重にて傷の程度を確認した。（○は傷がなし、△は弱い傷が発生、×は傷が明らかに認められるもの）

【0038】表2より、弾性回復性のある粘着剤を10

μm以上用いて貼合することによりシャープペン強度が向上していることが判る。また表面弾性率5GPa以上15GPa以下のポリエステルフィルムを基材とすることにより鉛筆硬度が向上していることが判る。近年、プラスチック製品が、加工性、軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあるが、これらプラスチック製品の表面は傷つきやすいため、耐擦傷性を付与する目的でハードコートフィルムを貼合して用いる場合が多い。また、従来のガラス製品に対しても、飛散防止のためにプラスチックフィルムを貼合する場合が増えているが、硬度不足のため、その表面にハードコートを形成することが広く行われており、本発明のハードコート付きフィルムの形で使用も当然可能である。また、このハードコート層を塗設したフィルムを用いて、金属微粒子以外の透明導電層例えばITOに代表される酸化物等の層を設けた高機械強度の反射防止透明導電性フィルムを作成することも当然可能である。

【0039】

【発明の効果】本発明の弾性回復性の粘着剤付き透明導電・反射防止フィルムは、簡単な層構成により帯電防止性および電磁波遮蔽性に優れていると共に、表面反射が防止されており、新たな保護層を塗設することなく耐傷性を両立可能であり、陰極線管やプラズマディスプレイ等の表面に積層することが可能な電磁波遮蔽、反射防止、傷つき防止機能を付加できる透明導電・反射防止フィルムを安価に提供することが出来る。

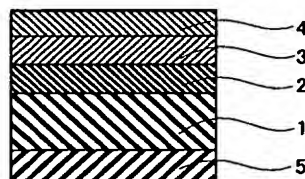
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい一実施形態である低反射導電性積層フィルムである。

【符号の説明】

- 1 透明基材
- 2 ハードコート層
- 3 透明導電層
- 4 防汚性反射防止層（透明被膜層）
- 5 弾性回復性粘着剤層

【図1】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | 識別記号 | F I | テ-コ-ト(参考) |
|-------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 9 F 9/00 | 3 0 9 | G 0 9 F 9/00 | 3 1 3 5 G 4 3 5 |
| | 3 1 3 | H 0 1 B 5/14 | A |
| H 0 1 B 5/14 | | G 0 2 F 1/1335 | 5 0 0 |
| // G 0 2 F 1/1335 | 5 0 0 | G 0 2 B 1/10 | A |

Fターム(参考) 2H042 BA02 BA12 BA15 BA20
 2H091 FA37X FB02 FB06 GA01
 LA02 LA03 LA07
 2K009 AA02 AA12 AA15 BB14 BB24
 CC03 CC09 CC14 CC24 CC26
 CC34 CC35 CC42 DD02 DD03
 DD05 DD17 EE00 EE03 EE05
 4F100 AA01A AA01B AB01C AB24A
 AB24B AB31A AB31B AG00E
 AH05D AK25E AK41A AR00A
 AR00D AR00E AS00B BA05
 BA10D BA10E BA25E CA21C
 CA23A CA23B CA23D DE01A
 DE01B DE01C EH462 EJ862
 GB41 JB06D JD08 JG01C
 JG03 JK01 JK07A JK07E
 JK12 JK14 JL13E JN01A
 JN01C JN01D JN06 YY00A
 YY00E
 5G307 FA02 FB02 FC01 FC10
 5G435 AA01 AA09 AA17 BB01 BB11
 GG32 GG33 GG43 HH03 HH05
 HH12 HH14 HH18